

III.1 Matériels :

III.1.1 Elaboration par fusion.

L'élaboration des matériaux a été réalisée par fusion de métaux purs (Pb et Sn) dans un creuset en porcelaine. La fusion a été réalisée dans un four électrique à résistances. A la température 328°C, le bain formé est légèrement remué à l'aide d'une cuillère en acier inoxydable et ce dans le but d'obtenir un maximum d'homogénéité du matériau.

L'alliage à l'état liquide est coulé dans un moule métallique de forme parallélépipédique et de dimensions (75 x 25 x 190) mm.

Le lingot obtenu est scié en plusieurs morceaux destinés à être utilisés comme échantillons pour différentes analyses.



Figure I.1 : Four à moufle

Tableau III.1: Composition massique en étain des échantillons obtenus pour 100 g :

Alliage	Masse de Pb	Masse de Sn
0%Sn	100 g	0 g
0.2% Sn	99.80 g	0.2 g
2%Sn	98 g	2 g

III.1.2 Caractérisation du matériau

Les échantillons découpés dans le lingot seront destinés à être analysés par différentes méthodes d'analyses électrochimiques, diffraction des Rayons X, ainsi que le MEB.

III.1.3 La cellule électrochimique

Les expériences électrochimiques sont réalisées avec un potentiostat/galvanostat AUTOLAB PGSTAT302N piloté par un ordinateur qui enregistre les données avec un logiciel NOVA 1.11, permettant l'exploitation des résultats de cette étude. La cellule et les électrodes sont reliées directement à l'appareil. La cellule électrochimique est en verre a orifice de l'un des cotés (pour l'électrode de travail) et d'un couvercle en verre à 02 orifices permettant le passage des électrodes (auxiliaire et de référence). Cette cellule d'une capacité de 200 ml contenant l'électrolyte dans lequel plongent les trois électrodes utilisées : électrode de travail, électrode auxiliaire et électrode de référence comme illustré dans la figure I.2.

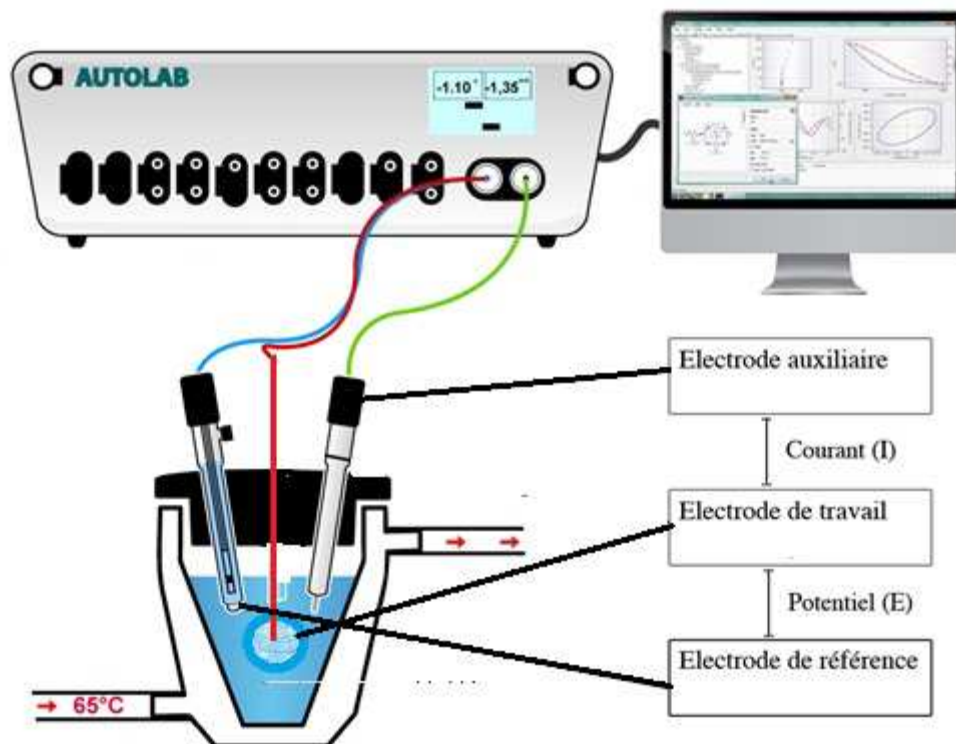


Figure III.2: Représentation schématique du dispositif expérimentale.

Les alliages de plomb nécessitent un soin particulier pour l'analyse métallographique car ils sont très doux et très ductiles. Un polissage forcé pourrait provoquer des transformations structurales profondes. C'est pourquoi tout le protocole de polissage est effectué manuellement. Les échantillons sont préparés par polissage mécanique en utilisant un papier abrasif d'un grossissement de: (1000, 1200, 2000).

Après polissages, les échantillons sont bien dégraissés et nettoyés en utilisant de l'acétone et, puis lavés à l'aide de l'eau distillée. Les essais électrochimiques qui ont été adoptés, ont pour but de connaître le comportement des alliages dans un milieu sulfurique (H_2SO_4) à 0.5M, c'est l'électrolyte utilisé dans la confection des accumulateurs « batteries » dites au plomb et l'acide (Lead Acide Batteries) destinés pour le démarrage des véhicules.

L'électrode de référence utilisée c'est l'Electrode de sulfate de mercure. Les essais électrochimique ont été réalisés en utilisant un Potentiostat **AUTOLAB PGSTAT 302N** relié d'un micro-ordinateur doté par un logiciel informatique sert à transformer les signaux électriques découlant de la cellule électrochimique, en données numériques et graphiques interprétant le comportement électrochimiques des alliages étudiés dans un milieu sulfurique.

III.1.4 Les électrodes utilisées sont :

- L'électrode de référence (**ER**) est une électrode de sulfate de mercure remplie par une solution sulfate de potassium saturé, **Hg/Hg₂SO₄/K₂SO₄**.

Le potentiel standard de cette électrode de référence par rapport à l'électrode normale à hydrogène à température de 25°C est égal à 0.65 **V/ENH**.

- L'électrode auxiliaire (**AUX**) (parfois aussi, appelée contre électrode) est une électrode de plomb pure dont la surface est supérieur à celle de l'électrode de travail, qui assure le passage du courant dans le circuit électrique et sa mesure.

- L'électrode de travail (**ET**) : nous avons formé des pastilles de diamètre 1.5 cm et d'épaisseur 0.5 cm

III.2 Méthodes de caractérisation électrochimiques

III.2.1 La voltammétrie cyclique

La voltammétrie cyclique est la plus universelle des méthodes électrochimiques pour étudier les réactions électrochimiques. Elle peut-être utilisée pour déterminer, la nature et la concentration des espèces oxydables ou réductibles en solution.

Cette méthode permet également la détermination de certains paramètres électrochimiques comme le coefficient de diffusion et la surface spécifique du matériau conducteur. Lorsqu'une réaction chimique se trouve couplée à une réaction électrochimique, cette technique est adéquate pour mesurer les paramètres cinétiques électrochimiques.

Cette technique consiste à faire varier le potentiel (pris par rapport à une référence) entre deux valeurs avec une certaine vitesse de balayage (en $V \cdot s^{-1}$), lors d'un balayage aller et d'un balayage retour (figure I.3) soit un cycle, et de mesurer l'évolution du courant lors de ces balayages (un cycle ou plusieurs cycles). L'étude des courbes intensité-potentielle enregistrées, appelées communément voltammogrammes cycliques, rend compte des caractéristiques du système étudié.

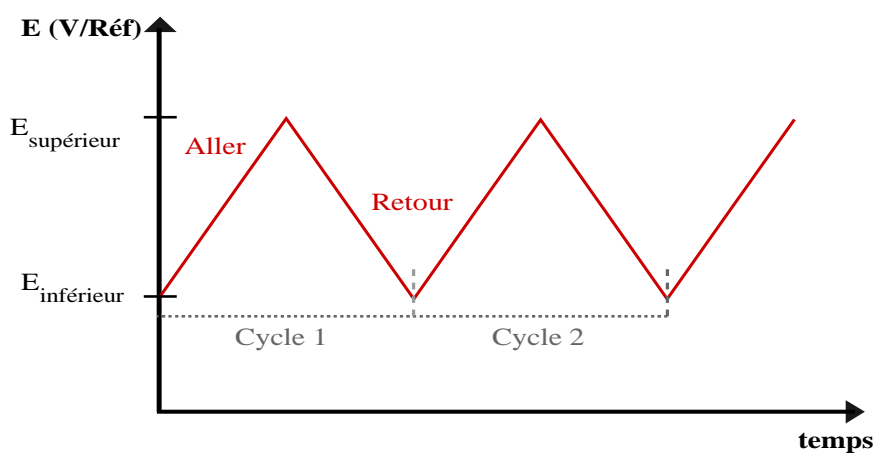


Figure III.3 : Variation du potentiel entre deux valeurs limites à une certaine vitesse de balayage.

L'allure générale de la courbe voltampérométrique, ainsi que ces principales grandeurs sont représentées sur la figure I.4. Ces grandeurs sont :

I_{pa} , I_{pc} : Courants de pic anodique et cathodique.

E_{pa} , E_{pc} : Potentiels de pic anodique et cathodique.

$E_{pa/2}$, $E_{pc/2}$: Les potentiels à mi-hauteur des pics anodiques et cathodiques.

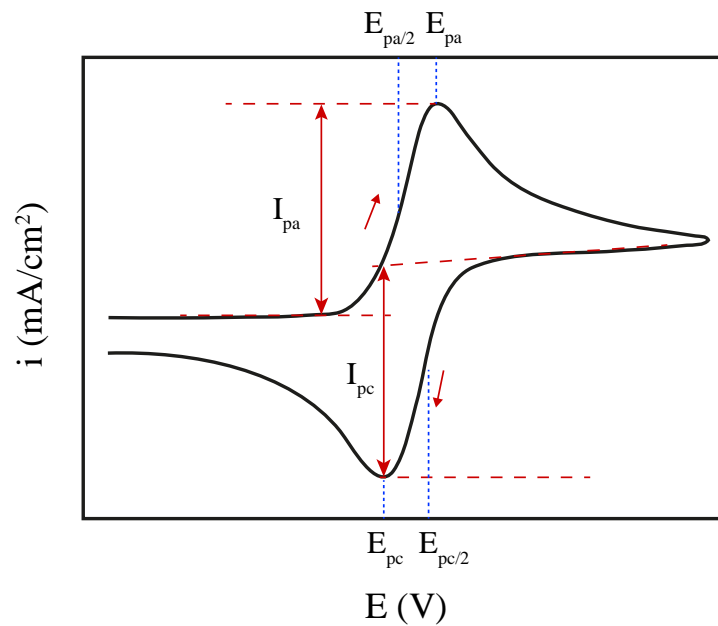


Figure III.4 : Allure générale d'une courbe voltampérométrique et ces grandeurs caractéristiques.

III.2.2 La chronoampérométrie

La chronoampérométrie est une méthode électrochimique qui consiste à imposer un potentiel constant à l'électrode de travail et enregistrer l'évolution du courant en fonction du temps. Cette méthode présente un intérêt capital dans le cas des processus avec formation de nouvelles phases sur l'électrode ; elle permet alors de mettre en évidence les phénomènes de nucléation et de croissance cristalline du dépôt [3]. Dans le cas de système rapide contrôlé par la diffusion, l'expression du courant en fonction du temps est donnée par l'équation de Cottrell (absence de complication cinétique) [4].

$$i = nFC \left(\frac{D}{\pi t} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Avec :

i : Densité du courant appliquée ($A \cdot cm^{-2}$).

n : Nombre d'électrons d'échange.

F : Constante de Faraday ($96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$).

D : Coefficient de diffusion ($cm^2 \cdot s^{-1}$).

C : Concentration ($mol \cdot cm^{-3}$).

t : Temps (s).

III.2.3 Chronopotentiométrie

La chronopotentiométrie est une mesure du potentiel E en fonction du temps t . Cependant, d'après les recommandations de l'IUPAC (International union of pure and applied chemistry), elle se limite aux techniques pour lesquelles : d'une part, le signal d'excitation i est constant ou variable avec le temps t et non nul (ce qui implique au moins une réaction électrochimique) ; et d'autre part, le transfert de matière est assuré par la seule diffusion.

Dans le cas considéré, c'est-à-dire dans celui de l'existence d'une réaction électrochimique en régime de diffusion pure, la modification transitoire des espèces électroactives qui en résulte entraîne une variation temporelle de la réponse à toute excitation électrique appliquée à l'électrode indicatrice.

C'est ainsi que la chronopotentiométrie à courant constant conduit à des réponses $E = f(t)$ appelées chronopotentiogrammes.

III.2.4 Spectroscopie d'Impédance Electrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique (**SIE**) est une méthode transitoire qui permet de séparer les contributions des différents phénomènes chimiques et électrochimiques se déroulant à l'interface électrode-électrolyte. Cette méthode consiste à mesurer la réponse de l'électrode face à une modulation sinusoïdale de faible amplitude du potentiel (ΔE) fonction de la fréquence (f).

$$\Delta E = |\Delta E| \sin(\omega t)$$

Ici $|\Delta E|$ désigne l'amplitude, et $\omega = 2\pi f$ la pulsation. Un signal d'excitation de faible amplitude permet de rester sur un domaine pseudo linéaire. La perturbation sinusoïdale du potentiel induit un courant sinusoïdal ΔI , superposé au courant stationnaire, et déphasé d'un angle φ par rapport au potentiel.

$$\Delta I = |\Delta I| \sin(\omega t - \varphi).$$

Quand on trace ces deux signaux par l'intermédiaire d'un enregistreur X-Y, on obtient un cycle de Lissajous (figure I.5).

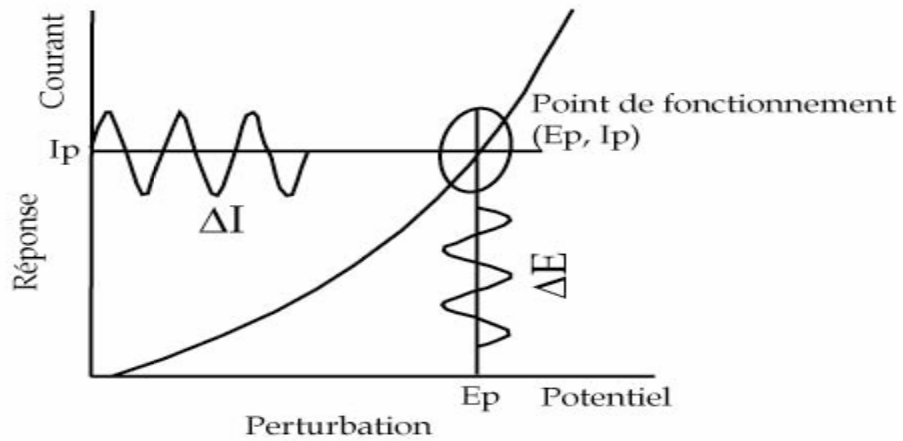


Figure III.5 : Représentation d'un cycle de Lissajous

L'impédance $Z(\omega)$ du système est le rapport entre la tension sinusoïdale imposée et le courant résultant, et peut être définie par un nombre complexe :

$$Z = \frac{\Delta E}{\Delta I} = \frac{|\Delta E| e^{j\omega t}}{|\Delta E| e^{j(\omega t - \varphi)}}$$

$$Z = |Z| e^{j\varphi} = |Z| \cos \varphi + j |Z| \sin \varphi$$

$Z(\omega)$ = peut ainsi être représenté en coordonnées polaires par son module $|Z|$ et sa phase φ (diagramme de Bode) ou en coordonnées cartésiennes par sa partie réelle et sa partie imaginaire (diagramme de Nyquist).

La figure I.6 représente le spectre d'impédance dans le plan de Nyquist d'un système. Ce système peut être modélisé par une combinaison de circuit électrique.

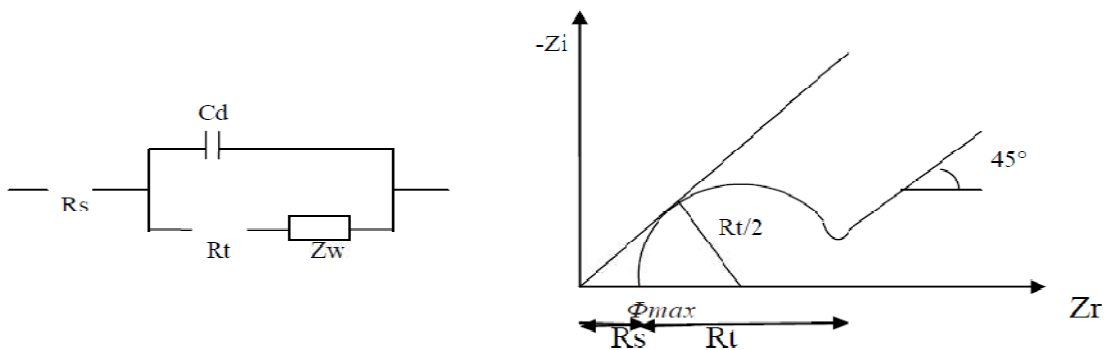


Figure III.6: Représentation simplifiée d'une interface électrochimique pour une réaction avec transfert de charges et diffusion et diagramme d'impédance correspondant.

Avec :

C_d : Capacité,

R_t : Résistance de transfert de charge,

R_s : Résistance d'électrolyte

ZW : Impédance de Warburg.

A haute fréquence, en réponse comprend uniquement les mouvements purement électroniques. La résistance série englobe donc la résistance de l'électrolyte et la résistance de la matière active. Lorsque la fréquence diminue, on distingue deux phénomènes : le transfert de charge lié au passage des électrons de la réaction redox, qui se caractérise par un demi-cercle ainsi que la diffusion des ions dans l'électrolyte, qui se traduit par une droite d'angle 45° dite de Warburg à basse fréquence.

III.3 Méthodes de caractérisation physico-chimiques

III.3.1 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour Scanning Electron Microscopy en anglais) est une technique basée sur les interactions électrons-matière. Ces électrons qui irradient la surface d'un échantillon pénètrent dans le matériau et affectent un volume appelé "poire de diffusion". Les photons réémis sont remplacés par tout un spectre de particules ou rayonnements : électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, électrons Auger ou rayons X. Ces différentes particules ou rayonnements apportent différents types d'informations sur la matière dont est constitué l'échantillon.



Figure III.7 : Schéma de dispositif de MEB (EDAX METEK QUANTA 250)

La microscopie électronique à balayage est une technique permettant d'obtenir des images en relief de la surface des échantillons avec une grande résolution, allant de 0,4 nm à 10 nm et dépassant largement celle de la microscopie optique. Un microscope électronique à balayage est essentiellement composé d'un canon à électrons, d'une colonne électronique dont la fonction est de produire une sonde électronique fine sur l'échantillon, d'un platine porte-objet permettant de déplacer l'échantillon dans les trois directions et de détecteurs permettant d'analyser les rayonnements émis par l'échantillon. En outre, l'appareil doit nécessairement être équipé d'un système de pompes à vide.

III.3.2 La diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X sert à déterminer la structure d'un matériau (cristallin ou amorphe) donné. Le dispositif de caractérisation est constitué d'un goniomètre θ - 2θ automatisé et commandé par un logiciel. Cette technique est basée sur l'enregistrement de l'intensité diffractée par l'échantillon lors de son déplacement et celui du détecteur. Ainsi, son utilisation dans diverses géométries constitue un outil important pour la caractérisation structurale des couches minces [3].

L'échantillon et le détecteur tournent à des vitesses, fixées au préalable, de θ et de 2θ respectivement. Le dispositif expérimental (figure I.8) comporte :

- Une source de rayons X qui envoie les rayons X sur l'échantillon.
- Un cercle goniométrique à l'intérieur duquel se trouve l'échantillon.
- Un détecteur relié à un amplificateur.

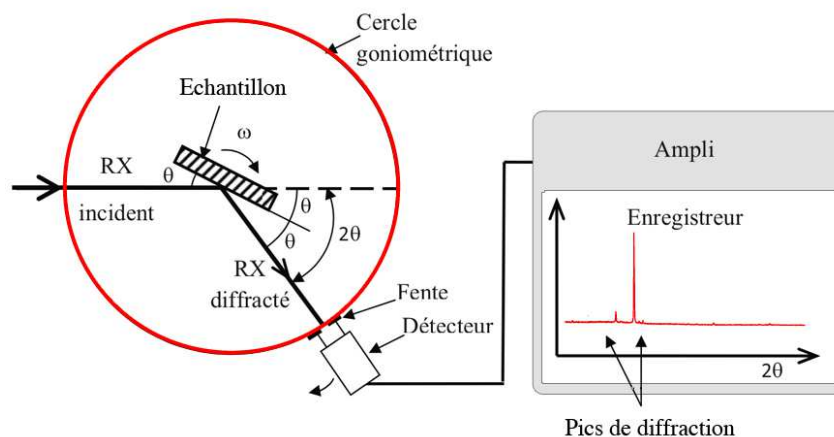


Figure III.8 Dispositif expérimental de la technique de diffraction des rayons X.



Figure III.9 : Schéma de dispositif de DRX (D4 ENDEAVOR)

Le principe de cette méthode consiste à envoyer un faisceau de rayons X sur l'échantillon et enregistré l'intensité du faisceau des rayons réfléchis par les plans réticulaires des premiers plans de l'échantillon. Les rayons réfléchis, sont en phase et donnent lieu à un pic sur le diffractomètre enregistré (figure I.10). Ainsi, la loi de Bragg relie par une relation simple la distance entre les plans, la longueur d'onde des rayons X et l'angle de diffraction [4].

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda$$

d_{hkl} : distance qui sépare les plans atomiques d'indice (hkl).

θ : angle d'incidence des rayons X sur l'échantillon à caractériser.

λ : longueur d'onde du faisceau des rayons X.

n : ordre de la réfraction.

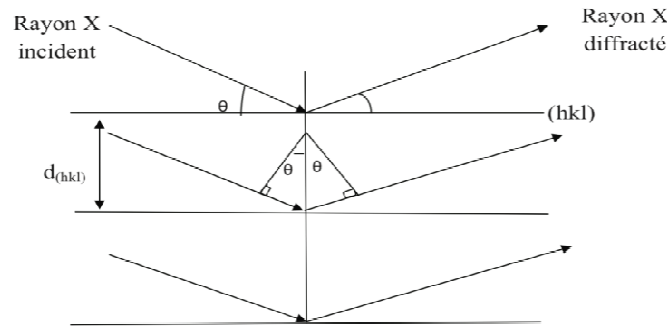


Figure III.10 : Schéma représentant le principe de la diffraction de rayons X par les plans réticulaires d'indices (hkl) d'un cristal.

Le spectre enregistré lors de l'analyse de l'échantillon est lissé par le logiciel. Des pics apparaissent sur le spectre, ils correspondent à des familles de plan (hkl). Afin d'identifier chaque famille, il faut se référer aux fiches JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards). Dans certains cas, un élargissement des pics de diffraction est observé, ce qui pourrait être dû à une diminution de la taille de grain.

De nombreux travaux estiment la taille des grains à l'aide de l'équation de Scherrer [5]. L'équation de Scherrer a été établie initialement pour des cristaux de même dimension, de forme et de symétrie cubique. Cette relation permet d'estimer la dimension moyenne des cristallites mesurées perpendiculairement aux plans qui diffractent.

$$D = \frac{0.9 \lambda}{\beta \cos \theta}$$

Où λ est la longueur d'onde des rayons X, D est la taille des cristallites le long du vecteur de diffusion, θ est la position du pic (en $^{\circ}$), 0.9 est une constante de Scherrer dont la valeur dépend de la forme des cristallites (généralement proche de 1), β est la largeur à mi-hauteur (en $^{\circ}$) du pic de diffraction d'intensité maximale (FWHM: Full Width at Half Maximum).

Nos mesures ont été effectuées sur un diffractomètre Siemens X-ray Brucker D4 en utilisant la géométrie Bragg-Brentano (θ - 2θ scans). Les rayons-X ont été produits à partir d'une source de radiation K_{α} du cuivre ($\lambda=0,154056$ nm), avec une tension d'accélération de 40 kV et un courant de 20 mA. Les diffractogrammes ont été enregistrés entre 5 et 60 $^{\circ}$.

Les références bibliographiques

- [1] Trémillon, B. Electrochimie Analytique et Réaction en Solution, Tome 2. Paris, 1993.
- [2] C. M. A. Brett, A. M. O. Brett. Electrochemistry: Principles, Methods and Applications. Oxford university press, Oxford, 1993.
- [3] Michel, A. Thèse de Doctorat. ULP de Strasbourg, France, 1995.
- [4] P. Lavature, C. Jean, M. Graw-Hill. Chimie des Solutions. Québec, 1985.
- [5] B. D. Cullity. Elements of X-ray Diffraction, 2nd édition. Reading, MA, Addison-Wesley, 1978.